

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-187322

(43)Date of publication of application : 24.09.1985

(51)Int.Cl.

B01D 53/36
B09B 3/00
C02F 1/30
// A62D 3/00
B01J 21/06
B01J 23/40
B01J 23/74
B01J 27/047
B01J 27/14
B01J 31/02
B01J 31/22

(21)Application number : 59-042566

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC
HONDA KENICHI
FUJISHIMA AKIRA
BABA RYO

(22)Date of filing : 06.03.1984

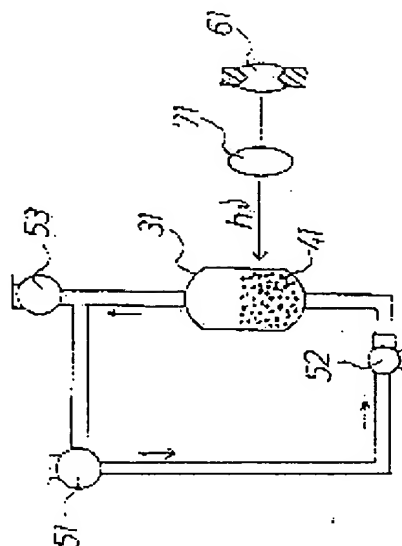
(72)Inventor : SUZUKI KENICHIRO
YOSHIMOTO TAISUKE
HONDA KENICHI
FUJISHIMA AKIRA
BABA RYO

(54) PURIFYING METHOD OF WASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To purify waste matter economically and easily by using a photocatalyst activated in accordance with light energy in a method for removing harmful substances contained in the waste matter.

CONSTITUTION: The waste samples introduced from a sample inlet 51 are introduced to a reactor 31 via a circulator 52. The reactor consists of light permeable material and a photocatalyst 41 is set at the bottom part. A semiconductor such as TiO_2 and ZnO and a molecular photocatalyst such as porphyrin are used as the photocatalyst. The waste introduced in the reactor is photodecomposed with the light which is emitted from a light source 61 and introduced through a lens 71 and removed and the purified substances are discharged from a sample outlet 53.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-187322

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)9月24日

B 01 D 53/36

A-8314-4D

B 09 B 3/00

2111-4D

C 02 F 1/30

6685-4D ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 廃棄物の浄化方法

⑮ 特 願 昭59-42566

⑯ 出 願 昭59(1984)3月6日

⑰ 発 明 者 鈴木 賢一郎 愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑱ 発 明 者 吉 本 泰 介 愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

⑲ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湊字横道41番地の1

⑳ 代 理 人 弁理士 高橋 祥泰 外2名

㉑ 出 願 人 本 多 健 一 東京都渋谷区桜ヶ丘町20番4号

㉒ 出 願 人 藤 嶋 昭 川崎市中原区中丸子710番地の5

㉓ 出 願 人 馬 場 涼 高崎市竜見町86番地

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

廃棄物の浄化方法

2. 特許請求の範囲

(1) 廃棄物中の有害物質を分解して、廃棄物を浄化する方法において、反応器内に光触媒と処理すべき廃棄物とを入れると共に該反応器内に光を照射して、上記有害物質を光化学反応により分解することを特徴とする廃棄物の浄化方法。

(2) 上記光触媒は、 TiO_2 、 MoB_2 、 InP 等の半導体、または該半導体に Pt 、 Rh 、 RuO_2 、 NiO 等の金属または金属酸化物を担持した半導体の固体光触媒、ルテニウムビビリジル錯体、ポリフイリン類等の分子光触媒のうちの1種または2種以上である特許請求の範囲第(1)項記載の廃棄物の浄化方法。

(3) 反応器内へ照射する光は、可視波長ないし紫外波長を有する光である特許請求の範囲第(1)項記載の廃棄物の浄化方法。

(4) 廃棄物は、気体、液体又は固体のうちの一種以上である特許請求の範囲第(1)項記載の廃棄物の浄化方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、環境汚染物質等の廃棄物中の有害物質を太陽エネルギー等の光エネルギーとその光エネルギーに対応して活性化する光触媒とを利用して分解することにより、上記廃棄物を浄化する方法に関する。

各種工場から排出される廃液、廃ガスあるいは自動車等の内燃機関等から排出される排気ガス等の廃棄物中には、環境汚染物質、爆発性発燃物質、悪臭物質等の人体及び環境に悪影響を及ぼす有害物質が含まれている。

これら有害物質を分解除去して、廃棄物を浄化する方法は、従来から種々考えられており、例えば、(1) 廃棄物を水、酸、アルカリ、あるいは薬液により洗浄する方法、(2) 廃棄物中の有害物質を活性炭、イオン交換樹脂等により吸着・除去す

特開昭60-187322(2)

る方法、(3) 廃棄物を直接燃焼あるいは触媒燃焼により除去する方法、(4) 廃棄物中の有害物質をオゾン、塩素、次亜塩素酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム等を用いて酸化する方法等が知られている。

しかし、これら従来の浄化方法では、処理工程での燃料費、電力費、処理液等のランニングコストが高くなり、処理装置・設備も複雑化、大型化する必要がある。また、前処理、後処理の煩わしさが大きく、種々の問題が存在する。更に、処理する廃棄物の状態に合わせて浄化方法を選んでいるのが現状である。

本発明の目的は、上記従来方法の欠点を解消し、光エネルギーに対応して活性化する光触媒を用いて、廃棄物中の有害物質を光化学的に分解・除去することにより、経済的に、かつ簡便に廃棄物を浄化する方法を提供することにある。

すなわち、本発明の廃棄物の浄化方法は、廃棄物中の有害物質を分解して、廃棄物を浄化する方法において、反応器内に光触媒と処理すべき廃棄

物とを入れると共に該反応器内に光を照射して、上記有害物質を光化学反応により分解することを特徴とするものである。

本発明によれば、廃棄物中の各種有害物質を、光化学的に常温で分解・除去することができ、前記従来技術のごとき加熱操作等が不要であり、かつ、太陽光線のような無尽蔵のエネルギーを光エネルギーとして光照射に使用することができ、安価に廃棄物を浄化する方法を提供することができる。

また、本発明の処理工程は、反応器内に光触媒と処理すべき廃棄物を入れ、光照射するのみであるから、操作及び装置が非常に簡単であり、廃棄物中の有害物質の種類に関係なく、分解・除去することができる。

更に、本発明で用いる光触媒は、酸化触媒等の従来の触媒に比して、熱劣化及び被毒元素による活性低下が少なく、長寿命である。

本発明の廃棄物中の有害物質の浄化のメカニズムは明確ではないが、光触媒が対応する波長の光

— 3 —

エネルギーを受けることにより、以下のような機構で廃棄物が浄化されると推測される。

光触媒は、光照射により光エネルギーを吸収して励起されることにより、活性化し、酸化、還元反応を駆動するものである。この光触媒には、 δ -酸化チタン(TiO_2)、 δ -酸化亜鉛(ZnO)等の固体光触媒と呼ばれる半導体及びルテニウムビビリジル錯体、ポルフィリン等の分子光触媒と呼ばれる化合物が含まれる。例えば、光触媒としてn型半導体を用いる場合、第1図の該半導体の電子状態を表わす機構図(图中、 e^- は電子、 p^+ は正孔、 $h\nu$ は光エネルギーを表わす。)に示すように、該半導体が光エネルギーを受けて励起され、半導体表面に電子、正孔が、それぞれ伝導帯1の底部、価電子帯2の上部に存在するようになり、強い還元、酸化のエネルギーを保持することになる。この状態において、廃棄物中の有害物質が該半導体表面に接触すると、半導体の強い還元力、酸化力により、有害物質は分解され、無害物質へ改質されていくと考えられる。また、光触媒が光エネル

— 5 —

— 4 —

ギーを吸収しても、励起された電子と正孔の分離が悪く、再結合して、強い還元力、酸化力を有さない場合においても吸収した光エネルギーが熱に変換されて反応を高めることもできると考えられる。

本発明に用いる光触媒は、光の照射によつて、その触媒反応を促進させるものであり、その種類は限定されることはないが、例えば酸化チタン(TiO_2)、酸化鉄(Fe_2O_3)、酸化タングステン(WO_3)、酸化スズ(SnO_2)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、酸化ニッケル(NiO)、酸化銅(Cu_2O)、酸化亜鉛(ZnO)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)、酸化ケイ素(SiO_2)、硫化モリブデン(MoS_2)、リン化インジウム(InP)、リン化ガリウム(GaP)、インジウム鉛(InPb)等のn型及びp型半導体、あるいは該半導体に白金(Pt)、ロジウム(Ru)、ニオブ(Nb)、銅(Cu)、スズ(Sn)、酸化ルテニウム(RuO_2)、酸化ニッケル(NiO)等の金属または金属酸化物を担持した半導体の固体光触媒及びルテニウムビビリジル錯体等のルテニウム(Ru)

— 6 —

特開昭60-187322(3)

錯体、ポルフィリン類、クロロフィル等の分子光触媒が挙げられる。本発明においては、これら光触媒のうち1種または2種以上を使用する。

上記光触媒の調製法としては、固体光触媒の場合、市販品の他金属の高温焼成、電解酸化、化学的蒸着法、真空蒸着法、塗布法、共沈法、金属ハロゲン化物等の蒸着酸化法等により調製する。また、分子光触媒の場合、該触媒を水等の溶媒に溶解、あるいは半導体上に吸着付着させ増感効果を持たせてもよい。なお、分子光触媒を溶媒に溶解する際に、処理する廃棄物中の有害物質の成分、濃度により、その濃度を調整するのが望ましい。

前記半導体にPt、RuO₂等の金属または金属酸化物を担持させるのは、半導体の光触媒をさらに高活性にするためであり、担持量として、該金属または金属酸化物を上記半導体に対して0.01～20wt%の範囲内で担持させるのが望ましく、さらに優れた浄化活性は0.1～5wt%の範囲内で担持させる場合に得られる。なお、上記半導体と金属または金属酸化物の組み合わせによつては、

— 7 —

ものがあり、それら一種以上のもの、例えばコロイド状のものもよい。なお、固体状の廃棄物は、処理工程で、光触媒と接触しやすいように水等の溶媒に溶解または懸濁させて液相系にするか、あるいは粉砕等により微粒子状に浮遊させた気相系にて処理するのが望ましい。

前記光触媒を反応器内に配置し、必要に応じて攪拌を行ない、該反応器内に気体状態あるいは液体状態で、廃棄物を導入する。それと同時に光触媒に光を照射して、廃棄物中の有害物質を光化学反応によつて分解処理する。

この場合、使用する光照射の光エネルギーは、反応器内の光触媒を励起させて、廃棄物中の有害物質を分解する能力を持たせるものであり、光触媒を励起させるのに対応した波長を有する光エネルギーであつて、可視波長ないし紫外波長を有する光を照射するのが望ましい。該光エネルギー源としては、太陽光の自然光源、あるいは水銀灯より発する光、ハロゲンランプ等のフイルメントランプより生ずる光、ショートアークキヤノン光、

— 9 —

上記範囲に限定されるものではない。また、その担持方法は、含浸法、沈殿法、イオン交換法、光電析法、練成法等の従来より用いられている方法でよい。より好ましくは、含浸法、光電析法、練成法を用いるのがよい。

本発明において、浄化できる廃棄物としては、各種工場、事業所の工程あるいは自動車等の内燃機関より排出される環境汚染物質、爆発性蒸発物質、悪臭物質等がある。例えば、自動車等の内燃機関、工場または事業所の塗装工程等の各工程から排出される炭化水素類、アンモニア等の有害ガス、アルデヒド類、セロソルブ類、アミン類、インドール類、メルカプタン類等の悪臭ガス、更に切削工場等から排出される廃油を含んだ排液、その他各種工場から排出される有機リン化合物、ヒ素化合物等の有害物質を含む排液、バクテリア、酵母、かび等の微生物を含む排液、あるいは塩化水素、硝酸等の廃酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の廃アルカリ、汚てい等がある。また、廃棄物の形状としては、気体状、液体状、固体状

— 8 —

レーザー光線等の人工光源が挙げられる。また、太陽光源の補助光源として、人工光源を同時に使用してもよい。

上記光照射方法は、透明な反応器を用いてその外部より照射する方法、あるいは反応器内に照射光源を配置し、反応器の内部より照射する方法がある。さらに反応器の外部及び内部双方より同時に照射して、照射効率を高めることもできる。また、光の強さを高めるために、フレネルレンズ、ガラスレンズ等により、集光してもよく、更に、オプティカルファイバーで光エネルギーを輸送してもよい。

また、上記透明反応器は、光触媒が効率よく光照射されるように、入射光が反射、吸収することなく、透過するものが望ましく、例えば、ガラス、石英、プラスチック等の可視波長ないし紫外波長の光の透過性が大きい材料から成るものがよい。また、該反応器の形態は、回分方式あるいは流通反応方式等を使用し、さらに回分方式と流通反応方式を組み合わせたものも使用することができる。

— 10 —

特開昭60-187322(4)

なお、流通方式の場合には、1回流通方式、循環方式のどちらでも使用することができる。

上記光触媒の形状としては、粉末状、コロイド状、液状、板状等があり、該光触媒を反応器内にそのままの状態で、あるいはガラスクロス等にコートして固定させるのがよい。また板状の光触媒をショートサーキット電極板状にすることもできる。該光触媒が粉末の場合には、その粒径は1000 μm 以下の範囲内のものを使用するのが望ましく、この範囲内のもは、表面積が大きく、浄化効率が高い。更に優れた浄化効率は該粒径が0.01 \sim 50 μm の範囲内の場合に得られる。

また、反応系が液相系の場合には、光触媒を懸濁させ、気相系の場合には気体中に光触媒を浮遊させてもよい。

この光触媒と共に反応器内に導入する処理すべき廃棄物は、気相系あるいは液相系の反応系で反応器に入れるのが望ましい。該廃棄物が気体状の場合、そのままの状態、あるいは水等の溶媒に溶解させて液相系で導入するのがよく、液体状の場

合、そのままの状態で反応器に導入するのがよい。更に、該廃棄物が固体状の場合には、水等の溶媒に溶解または懸濁させて液相系にするか、あるいは粉砕等により微粒子状にして浮遊させて気相系で導入するのがよい。

以上の工程により、廃棄物中の有害物質は、光触媒の光化学反応により分解され、最終的には、二酸化炭素(CO_2)、水素(H_2)等の無害物質へ改質し、除去することができる。

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例 1.

第2図に、本実施例で用いる有害物質の分解除去装置の概略説明図を示す。即ち、光透過性材料であるガラスから成る反応器31の底部に光触媒41を設置し、試料入口51より廃棄物試料を導入し、循環器52を経て、反応器に導入されるようになっている。光源61より発する光は、レンズ71を通り、反応器に入射するようになっている。処理された廃棄物は試料出口53より除去される閉鎖循環系装置である(なお、図中のh)

— 11 —

は光エネルギーを喪失す。)

光触媒としては、粒径0.03 \sim 3 μm の結晶構造がアナターゼ型の酸化チタン(TiO_2)粉末を使用した。廃棄物中の有害物質として、¹酢酸²酢酸の主成分で悪臭を発生し、作業環境を悪化させるエチルセロソルブを用いた。

上記 TiO_2 触媒5gを反応器31内に粉末状で設置し、上記閉鎖循環系装置を窒素ガスでパージした後、試料入口51よりエチルセロソルブ10 μl を注入して、室温で蒸気とした。その時のエチルセロソルブの濃度は50ppmであつた。その後、循環速度2 ℓ/min で、エチルセロソルブの蒸気を循環させ、500Wの水銀灯から発する光を反応器31に照射した。

上記処理後の蒸気を試料出口53から取り出し、ガスクロマトグラフにより分析した。その結果をエチルセロソルブの除去率の経時変化を表わす第3図に示す。第3図より明らかなように、照射時間と共に、エチルセロソルブの除去率は増加しており、本発明の方法により、有害物質であるエチ

— 12 —

ルセロソルブを除去できることが分る。

実施例 2.

第4図に、本実施例で用いる回分方式の有害物質分解除去装置の概略説明図(なお、図中のh)は光エネルギーを喪失す。)を示す。即ち、先ず光透過性石英ガラスから成る反応器32内に光触媒42を懸濁させた廃棄物8を入れた。次いで、マグネティックスター54を用い、攪拌子55により、反応器内容物を攪拌させると同時に、1.5KWのキセノン灯62から発せられた光をレンズ72を経て、反応器32内に照射した。上記廃棄物中の有害物質としては、悪臭規制法に指定される悪臭8物質の1成分であるアセトアルデヒドの水溶液(濃度200ppm)50mlを用いた。また、光触媒としては、粒径1 \sim 50 μm の TiO_2 粉末(アナターゼ型結晶構造)を3g用いた光源としては、1.5kwのキャノン灯を用いた。

上記処理後の溶液を反応器から取り出し、ガスクロマトグラフにより、アセトアルデヒドの濃度

— 13 —

—130—

— 14 —

を分析した。その結果をアセトアルデヒドの除去率の経時変化を表わす第5図に示す。第5図より明らかなように、照射時間と共に、アセトアルデヒドの除去率は増加しており、本発明方法により有害物質を除去できることが分る。

実施例3.

光触媒として、実施例1と同様な TiO_2 粉末にエタノールを犠牲試薬にして塩化白金酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を用い光電析法により白金(Pt)を約1wt%担持して調製した。廃棄物中の有害物質及び有害物質の分解除去装置は実施例1と同様なものを使用した。

上記Pt担持 TiO_2 触媒1gを反応器31内に粉末状で設置し、上記装置を窒素ガスでバージした後、試料入口51よりエチルセロソルブ50 μl を注入して室温で蒸気とした。その時のエチルセロソルブの濃度は250ppmであつた。その後、循環速度2 l/min でエチルセロソルブの蒸気を循環させ、500W水銀灯から発する光を反応器31に照射した。上記処理後の蒸気を試料出口53

特開昭60-187322(5)

から取り出しガスクロマトグラフにより分析した。その結果より、照射時間と共に、エチルセロソルブの除去率は増加しており、本発明の方法により、有害物質を除去できることが分る。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明にかかる光触媒の電子状態を表わす機構図、第2図は、本発明の実施例1及び3の有害物質除去装置の概略説明図、第4図は本発明の実施例2の有害物質除去装置の概略説明図、第3図、第5図は、それぞれ実施例1、2の本発明方法による有害物質除去率曲線を示す図である。

- 1... 伝導帯 2... 価電子帯
31, 32... 反応器 41, 42... 光触媒
51... 試料入口, 53... 試料出口,
61... 水銀灯光源, 62... キセノン灯光源

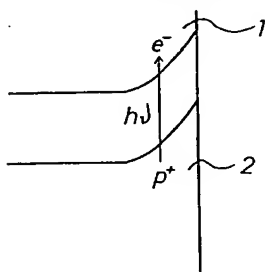
出 願 人

株式会社 豊田中央研究所

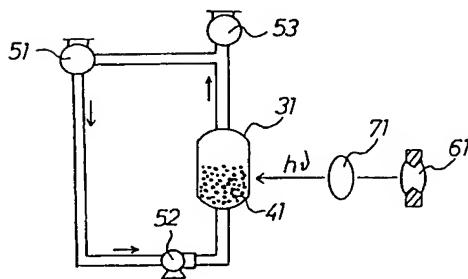
(外3名)

— 15 —

第1図

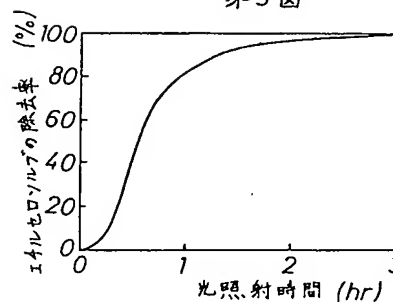


第2図

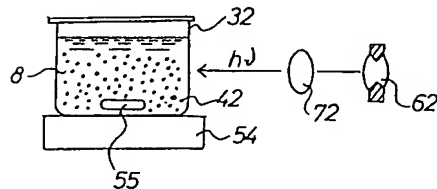


— 16 —

第3図

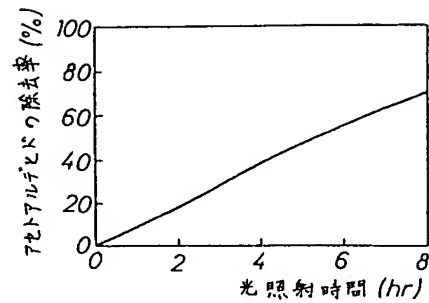


第4図



特開昭60-187322(6)

第5図



第1頁の続き

⑤Int. Cl. 4		識別記号	庁内整理番号
// A 62 D	3/00		6730-2E
B 01 J	21/06		6865-4G
	23/40		7059-4G
	23/74		6674-4G
	27/047		7059-4G
	27/14		7059-4G
	31/02		7059-4G
	31/22		7059-4G
⑦発明者	本 多 健 一		東京都渋谷区桜ヶ丘町20番4号
⑦発明者	藤 嶋 昭		川崎市中原区中丸子710番地の5
⑦発明者	馬 場 涼		高崎市竜見町86番地